

IDS-4

DERWENT-
ACC-NO: 1995-076342

DERWENT-
WEEK: 199910

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: A new process for the sweetening of mercaptan-contg. petroleum cuts - by an oxidn. process in contact with a catalyst having permanent aq. phase in the internal porosity

INVENTOR: COURTY, P; LEPORQ, S ; MARCILLY, C

PATENT-
ASSIGNEE: COURTY, P LEPORQ, S MARCILLY, C INST FRANCAIS DU PETROLE
[INSF]

PRIORITY-DATA: 1993EP-0402014 (August 4, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
EP 638628 A1	February 15, 1995	E	017	C10G 027/10C10G 027/10C10G 027
DE 69322636 E	January 28, 1999	N/A	000	/10
EP 638628 B1	December 16, 1998	F	000	

DESIGNATED-STATES: BE DE FR GB IT NL BE DE FR GB IT NL

CITED-DOCUMENTS: EP 252853; FR 2651791 ; FR 2688223 ; US 4498978

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
EP 638628A1	N/A	1993EP-0402014	August 4, 1993
DE 69322636E	N/A	1993DE-0622636	August 4, 1993
DE 69322636E	N/A	1993EP-0402014	August 4, 1993
DE 69322636E	Based on	EP 638628	N/A
EP 638628B1	N/A	1993EP-0402014	August 4, 1993

INT-CL (IPC): B01J031/16, C10G027/10

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 638628A

BASIC-ABSTRACT:

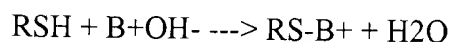
A process for the sweetening of a petroleum cut contg. mercaptans is claimed. The petroleum cut is contacted with a porous catalyst in oxidising conditions pre-mixing with air.

The catalyst comprises 10-98% of at least one solid mineral phase composed of an alkali alumino-

silicate (with an atomic ratio Si: Al less than or equal to 5) 1-60% of active charcoal, 0.02-2% of at least one metallic chelate and 0-20% of at least one mineral or organic binder. It has a basicity greater than 20 mg/KOH g and a surface area greater than 10 m²/g contg. within its porosity a permanent aq. phase of 0.1-40% of the dry catalyst wt.

USE - The process is used to convert unwanted mercaptans into disulphides by catalytic oxidn. in the presence of a base the reaction being:-

a) Conversion to mercaptide:



B⁺ = base cation (eg. Na⁺ or K⁺)

b) Oxidn. to disulphide:-



ADVANTAGE - The process obviates the inconvenience experienced in former techniques, i.e. lowering of catalytic activity at temps. above 70 deg.C and frequent renewal of base solns. (e.g.NaOH), which become contaminated with sol. impurities from the charge and are diluted with water formed in the reaction.

In the invention, the base matrix is formed by incorporating Na or K ions in an Al/Si oxide structure.

The process is applicable to charge contg. a high mercaptan content.

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 638628B

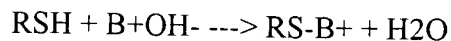
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

A process for the sweetening of a petroleum cut contg. mercaptans is claimed. The petroleum cut is contacted with a porous catalyst in oxidising conditions pre-mixing with air.

The catalyst comprises 10-98% of at least one solid mineral phase composed of an alkali alumino-silicate (with an atomic ratio Si: Al less than or equal to 5) 1-60% of active charcoal, 0.02-2% of at least one metallic chelate and 0-20% of at least one mineral or organic binder. It has a basicity greater than 20 mg/KOH g and a surface area greater than 10 m²/g contg. within its porosity a permanent aq. phase of 0.1-40% of the dry catalyst wt.

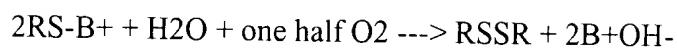
USE - The process is used to convert unwanted mercaptans into disulphides by catalytic oxidn. in the presence of a base the reaction being:-

a) Conversion to mercaptide:



B⁺ = base cation (eg. Na⁺ or K⁺)

b) Oxidn. to disulphide:-



ADVANTAGE - The process obviates the inconvenience experienced in former techniques, i.e. lowering of catalytic activity at temps. above 70 deg.C and frequent renewal of base solns. (e.g.NaOH), which become contaminated with sol. impurities from the charge and are diluted with water formed in the reaction.

In the invention, the base matrix is formed by incorporating Na or K ions in an Al/Si oxide structure.

The process is applicable to charge contg. a high mercaptan content.

CHOSEN-
DRAWING: Dwg.1,2/3

NEW PROCESS SWEET MERCAPTAN CONTAIN PETROL CUT OXIDATION
TITLE-TERMS: PROCESS CONTACT CATALYST PERMANENT AQUEOUS PHASE
INTERNAL POROUS

DERWENT-CLASS: H04

CPI-CODES: H04-A01; H04-F02A; N01-C01B;
CHEMICAL- Chemical Indexing M3 *01* Fragmentation Code A100 A111 A119 A313 A940
CODES: B114 B701 B712 B720 B831 C108 M411 M730 M903 Q421

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: ; 1512U ; 1514U ; 1517S ; 1544S ; 1694S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-033947

PUB-NO: EP000638628A1

DOCUMENT-
IDENTIFIER: EP 638628 A1

TITLE: Process for sweetening of petroleum fractions without regular addition of an aqueous alkaline solution, using a solid basic catalyst.

PUBN-DATE: February 15, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY

MARCILLY, CHRISTIAN FR

COURTY, PHILIPPE FR

LEPORQ, SERGE FR

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY ASSIGNEE-INFORMATION:

INST FRANCAIS DU PETROL FR

APPL-NO: EP93402014

APPL-DATE: August 4, 1993

PRIORITY-DATA: EP93402014A (August 4, 1993)

INT-CL (IPC): C10G027/10

EUR-CL (EPC): C10G027/10

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O> Process for sweetening a petroleum cut containing mercaptans in which the said petroleum cut is subjected to oxidation conditions by being passed in the presence of air in contact with a porous catalyst, the said process being characterised in that the said catalyst includes from 10 to 98 % by weight of at least one inorganic solid phase consisting of an alkali metal aluminosilicate which has an Si/Al atomic ratio lower than or equal to 5, from 1 to 60 % by weight of active carbon, from 0.02 to 2 % by weight of at least one metal chelate and from 0 to 20 % by weight of at least one inorganic or organic binder, has a basicity determined according to ASTM standard 2896 higher than 20 milliequivalents of potassium hydroxide per gram and a BET total surface greater than 10 m²/g, and contains within its porosity a permanent aqueous phase representing from 0.1 to 40 % by weight of the dry catalyst.



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Offic européen des brevets



Numéro de publication: **0 638 628 A1**

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **93402014.0**

51 Int. Cl.⁶: **C10G 27/10**

22 Date de dépôt: **04.08.93**

43 Date de publication de la demande:
15.02.95 Bulletin 95/07

84 Etats contractants désignés:
BE DE FR GB IT NL

71 Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU
PETROLE**
4, avenue de Bois Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

72 Inventeur: **Marcilly, Christian**
91 ter rue Condorcet
F-78800 Houilles (FR)
Inventeur: **Courty, Philippe**
91 rue Condorcet
F-78800 Houilles (FR)
Inventeur: **Leporq, Serge**
6, rue Villandry
F-78200 Mantes La Ville (FR)

54 Procédé d'adoucissement en coupes pétrolières sans adjonction régulière de solution aqueuse alcaline, utilisant un catalyseur solide basique.

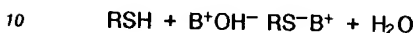
57 Procédé d'adoucissement d'une coupe pétrolière contenant des mercaptans dans lequel on soumet ladite coupe pétrolière à des conditions d'oxydation par passage de celle-ci en présence d'air au contact d'un catalyseur poreux, ledit procédé étant caractérisé en ce que ledit catalyseur comprend de 10 à 98 % en poids d'au moins une phase solide minérale constituée d'un aluminosilicate alcalin ayant un rapport atomique Si/Al inférieur ou égal à 5, de 1 à 60 % en poids de charbon actif, de 0,02 à 2 % en poids d'au moins un chélate métallique et de 0 à 20 % en poids d'au moins un liant minéral ou organique, présente une basicité déterminée selon la norme ASTM 2896 supérieure à 20 milli-équivalents de potasse par gramme et une surface totale BET supérieure à 10 m²g⁻¹, et contient à l'intérieur de sa porosité une phase aqueuse permanente représentant de 0,1 à 40 % en poids du catalyseur sec.

EP 0 638 628 A1

La présente invention concerne l'adoucissement en lit fixe de coupes pétrolières par oxydation catalytique des mercaptans qu'elles contiennent en disulfures.

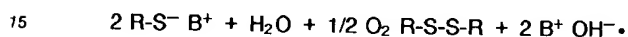
Dans son principe, une telle oxydation peut être réalisée simplement en mélangeant la coupe pétrolière à traiter et une solution aqueuse d'une base alcaline, telle la soude, dans laquelle on ajoute un catalyseur à base d'un chélate métallique, en présence d'un agent oxydant. La coupe pétrolière et la solution aqueuse de la base alcaline ne sont pas miscibles. C'est à l'interface de ces deux phases liquides que se produisent les étapes successives de la transformation des mercaptans en disulfures, à savoir :

la transformation des mercaptans en mercaptides selon la réaction :



où B^+ est le cation de la base considérée (Na^+ ou K^+ par exemple),

l'oxydation des mercaptides et leur transformation en disulfures selon la réaction :



L'oxydabilité des mercaptans et donc leur aptitude à se transformer en disulfures dépendent de leur structure chimique. En règle générale, plus le nombre d'atomes de carbone de la chaîne aliphatique du mercaptan est élevé, plus sa réactivité est grande.

Dans le cas de coupes pétrolières contenant des mercaptans difficilement oxydables et surtout si les teneurs de ces derniers sont importantes (certaines coupes essences et certaines coupes kérosènes par exemple), il est préférable de traiter ces coupes pétrolières à l'aide d'un catalyseur supporté, en présence d'une base alcaline et d'un agent oxydant. Un tel procédé est souvent désigné par l'appellation "procédé d'adoucissement en lit fixe". La base alcaline habituellement utilisée est le plus souvent la soude en solution aqueuse ; elle est introduite dans le milieu réactionnel soit en continu, soit par intermittence, pour maintenir les conditions d'alcalinité et la phase aqueuse nécessaires à la réaction d'oxydation. L'agent oxydant, généralement de l'air, est mélangé à la coupe pétrolière à adoucir. Le chélate métallique utilisé comme catalyseur est généralement une phthalocyanine métallique, telle la phthalocyanine de cobalt par exemple. La réaction a lieu généralement à une pression comprise entre $5 \cdot 10^5$ et $30 \cdot 10^5$ Pascals, à une température comprise entre 20 et 70 °C. Il est bien connu de l'homme de l'art que lorsque la température est portée au-delà de 70 °C environ, la stabilité du catalyseur à base de chélate métallique diminue rapidement provoquant une dégradation des performances vis-à-vis de la réaction d'adoucissement.

Par ailleurs, il convient de renouveler la solution sodique qui s'épuise, d'une part, en raison des impuretés provenant de la charge, qui se dissolvent dans cette solution et la rendent impropre au recyclage et, d'autre part, en raison de la variation de la concentration de la base, qui diminue du fait de l'apport d'eau par la charge et de la transformation des mercaptans en disulfures.

Pour remédier à cet inconvénient, il a été proposé (notamment dans les brevets FR-2.343.043, US-4.498.978 et US-4.502.949) de supprimer l'utilisation de soude (ou de base) aqueuse. Toutefois, pour que la réaction puisse se dérouler normalement, les sites actifs du support doivent alors se trouver en contact avec les mercaptans présents dans la charge pétrolière, ce qui suppose un milieu homogène et donc l'absence d'une solution aqueuse. Or, il apparaît que les molécules d'eau déjà présentes dans la charge et surtout celles produites au cours de la réaction favorisent l'apparition à la surface du catalyseur d'une telle solution aqueuse, dont le maintien au-delà d'un certain seuil conduit à un abaissement de l'activité catalytique. Il a donc été proposé soit d'intégrer dans le support un dessicant solide (brevet US-4.498.978), soit de résorber périodiquement cette phase aqueuse par séchage du catalyseur à l'aide d'un solvant polaire miscible à l'eau tel qu'un alcool (brevet FR-2.640.636). Toutefois, ces solutions, si elles s'avèrent efficaces, conduisent nécessairement à des coûts d'exploitation relativement élevés.

L'art antérieur mentionne un grand nombre de supports utilisables pour réaliser un catalyseur susceptible de constituer un lit fixe, parmi lesquels :

- des charbons actifs obtenus par pyrolyse de bois, de tourbe, de lignite, d'os ou de diverses autres matières carbonées ;
- des argiles et silicates naturels, comme la terre de diatomée, la terre à foulon, le kieselguhr, l'attapulgit, le feldspath, la montmorillonite, l'halloysite et le kaolin, et
- des oxydes minéraux réfractaires naturels ou de synthèse, comme la silice, l'oxyde de zirconium, de thorium, de bore ou leurs mélanges.

Des améliorations importantes permettant de remédier partiellement ou totalement aux inconvénients précédemment cités ont été proposées dans les divers brevets suivants : EP-0.376.774, EP-0.252.853 et FR-2.651.791. Ces brevets mentionnent l'utilisation de catalyseurs solides constitués d'un support contenant

60 % à 90 % en poids d'une matrice minérale, 5 à 35 % en poids de carbone pyrolysé ou de charbon actif et 0,05 à 10 % en poids de chélate métallique. Ces catalyseurs peuvent travailler avec une teneur en eau comprise entre 0,1 et 50 % en poids du support et ne nécessitent pas l'adjonction en continu d'une solution aqueuse alcaline. La partie minérale du support peut être choisie parmi un ensemble de constituants incluant les aluminosilicates, les argiles, les aluminosilicates et les silicates.

Ces derniers catalyseurs, quoique représentant un progrès certain par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur, ne sont réellement performants que sur des charges relativement pauvres en mercaptans (< 400 ppm environ). Ils s'avèrent inopérants sur des charges réputées difficiles, montrant notamment une chute rapide (en quelques jours ou quelques dizaines de jours) de leur activité. Dans ces cas défavorables, il peut être alors nécessaire d'ajouter en continu des petites quantités de solution aqueuse alcaline, ce qui pénalise le procédé utilisant ces catalyseurs et conduit à des rejets liquides (solution sodique contenant des impuretés notamment) qui posent les mêmes problèmes que ceux déjà évoqués précédemment.

On a découvert dans la présente invention que cet inconvénient pouvait être évité, voire supprimé, en utilisant un catalyseur dans lequel la matrice basique est obtenue par incorporation d'un ion alcalin (Na^+ , K^+) dans une structure oxyde mixte constituée essentiellement d'oxydes d'aluminium et de silicium combinés.

Lesdits aluminosilicates de métaux alcalins, plus particulièrement de sodium et/ou de potassium, caractérisés par un rapport atomique Si/Al de leur structure inférieur ou égal à 5 (c'est-à-dire un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inférieur ou égal à 10) sont nettement plus performants que les autres composés minéraux cités précédemment. Ces aluminosilicates associés intimement à du charbon actif et à un chélate métallique présentent des performances catalytiques optimales en adoucissement lorsque le taux d'hydratation du catalyseur est compris entre 0,1 et 40 % et de préférence entre 1 et 25 % en poids de celui-ci.

Outre leurs performances catalytiques supérieures, ces aluminosilicates alcalins présentent l'avantage d'une très faible solubilité en milieu aqueux, ce qui permet leur utilisation prolongée à l'état hydraté pour traiter des coupes pétrolières auxquelles on ajoute régulièrement un peu d'eau ou, éventuellement, de solution aqueuse alcaline.

Ce n'est pas le cas des composés minéraux du type silicates alcalins ou aluminates alcalins.

Ainsi, le procédé d'adoucissement en lit fixe de coupes pétrolières contenant des mercaptans selon l'invention peut être défini, de manière générale, comme comprenant le passage, dans des conditions d'oxydation, de la coupe pétrolière à traiter au contact d'un catalyseur poreux comprenant de 10 à 98 %, de préférence de 50 à 95 % en poids, d'au moins une phase solide minérale constituée d'un aluminosilicate alcalin ayant un rapport atomique Si/Al inférieur ou égal à 5, de préférence inférieur ou égal à 3, de 1 à 60 % en poids de charbon actif, de 0,02 à 2 % en poids d'au moins un chélate métallique et de 0 à 20 % en poids d'au moins un liant minéral ou organique. Ce catalyseur poreux présente une basicité déterminée selon la norme ASTM 2896 supérieure à 20 milli-équivalents de potasse par gramme et une surface totale BET supérieure à $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, et contient à l'intérieur de sa porosité une phase aqueuse permanente représentant de 0,1 à 40 %, de préférence de 1 à 25 %, en poids du catalyseur sec.

Parmi les phases minérales basiques du type aluminosilicates, principalement de sodium et/ou de potassium qui conviennent particulièrement bien, on peut citer un grand nombre de phases (dont la plupart sont décrites dans l'ouvrage de R.M. BARRER : *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Acad. Press., 1978) :

- lorsque l'alcalin est majoritairement le potassium :
 - la kaliophilite : K_2O , Al_2O_3 , a SiO_2 ($1,8 < a < 2,4$) ;
 - le feldspathoïde appelé leucite : K_2O , Al_2O_3 , a SiO_2 ($3,5 < a < 4,5$) ;
 - les zéolithes du type :
 - phillipsite : $(\text{K}, \text{Na})\text{O}$, Al_2O_3 , a SiO_2 ($3,0 < a < 5,0$) ;
 - ériónite ou offrétite : $(\text{K}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{O}$, Al_2O_3 , a SiO_2 ($4 < a < 8$) ;
 - mazzite ou zéolithe Oméga (W) : $(\text{K}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Ca}) \text{O}$, Al_2O_3 , a SiO_2 ($4 < a < 8$) ;
 - zéolithe L : $(\text{K}, \text{Na})\text{O}$, Al_2O_3 , a SiO_2 ($5 < a < 8$).
- lorsque l'alcalin est le sodium :
 - les aluminosilicates de sodium amorphes dont l'organisation cristalline ne peut être détectée par diffraction X et dont le rapport atomique Si/Al est inférieur ou égal à 5, et de préférence inférieur ou égal à 3 ;
 - la sodalite : Na_2O , Al_2O_3 , a SiO_2 ($1,8 < a < 2,4$) ;

En ce qui concerne la sodalite, plusieurs variétés différentes connues contenant des ions ou sels alcalins divers piégés dans la structure peuvent être préparées. Ces variétés conviennent pour la présente invention. A titre d'exemples d'ions ou molécules pouvant être introduites dans la

structure au cours de la synthèse, on peut citer :

Cl^- , Br^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , NO_3^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} , etc, sous forme de sels alcalins notamment de sodium. Les variétés particulièrement préférées dans la présente invention sont celles contenant l'ion OH^- sous forme NaOH et l'ion S^{2-} sous forme Na_2S .

- 5 - la néphéline : Na_2O , Al_2O_3 , $a\text{SiO}_2$ ($1,8 < a < 2,4$);
- les tectosilicates du type :
- . sodalite,
 - . analcime,
 - . natrolite,
 - 10 . mésolite,
 - . thomsonite,
 - . clinoptilolite,
 - . stilbite,
 - . zéolithe Na-P1,
 - 15 . dachiardite,
 - . chabasie,
 - . gmelinite,
 - . cancrinite,
 - . faujasite comprenant les zéolithes synthétiques X et Y,
 - 20 . zéolithe A.

D'une façon préférée, ledit aluminosilicate alcalin est obtenu par réaction en milieu aqueux d'au moins un argile (kaolinite, halloysite, montmorillonite, etc.) avec au moins un composé (hydroxyde, carbonate, acétate, nitrate, etc.) d'au moins un métal alcalin, notamment le sodium et/ou de potassium, ce composé étant de préférence l'hydroxyde, suivie d'un traitement thermique à une température entre 90 et 600 °C, de préférence entre 120 et 350 °C.

L'argile peut aussi être traité thermiquement et broyé avant d'être mis au contact de la solution alcaline. Ainsi, la kaolinite et tous ses produits de transformation thermique (métakaolin, phase spinelle inverse, mullite) peuvent être utilisés selon le procédé de l'invention.

Lorsque l'argile considéré est le kaolin, la kaolinite et/ou le métakaolin constituent les réactifs chimiques de base préférés.

Comme chélate métallique, on pourra déposer sur le support tout chélate utilisé dans ce but dans la technique antérieure, en particulier les phtalocyanines, les porphyrines ou les corines métalliques. On préfère particulièrement la phtalocyanine de cobalt et la phtalocyanine de vanadium. On utilise, de préférence, la phtalocyanine métallique sous forme d'un dérivé de cette dernière, avec une préférence particulière pour ses sulfonates disponibles dans le commerce, comme par exemple le mono-ou le disulfonate de phtalocyanine de cobalt et des mélanges de ceux-ci.

Les conditions réactionnelles mises en oeuvre pour réaliser le procédé de l'invention diffèrent principalement des conditions connues des procédés de l'art antérieur par l'absence de base aqueuse, une température et une vitesse spatiale horaire plus élevées. En général, les conditions adoptées sont les suivantes :

- température :	20 à 100 °C,
- pression :	10^5 à $30 \cdot 10^5$ Pascal,
- quantité d'agent oxydant air :	1 à 3 kg/kg de mercaptans,
- vitesse spatiale horaire en v.v.h. (volume de charge par volume de catalyseur et par heure) :	1 à 10.

La teneur en eau du catalyseur utilisé dans la présente invention peut varier en cours d'opération dans deux directions opposées :

- 1/ Si la coupe pétrolière à adoucir est préalablement séchée, elle peut entraîner progressivement, en la dissolvant, l'eau présente à l'intérieur de la porosité du catalyseur. Dans ces conditions, la teneur en eau de ce dernier diminue régulièrement et peut ainsi descendre en dessous de la valeur limite de 0,1 % en poids.
- 2/ Inversement, si la coupe pétrolière à adoucir est saturée en eau et compte tenu du fait que la réaction d'adoucissement s'accompagne de la production d'une molécule d'eau par molécule de disulfure formée, la teneur en eau du catalyseur peut augmenter et atteindre des valeurs supérieures à 25 % et surtout 40 % en poids, valeurs auxquelles les performances du catalyseur se dégradent.

Dans le premier cas, de l'eau peut être ajoutée, en quantité adéquate, à la coupe pétrolière, en amont du catalyseur de manière continue ou discontinue pour maintenir le degré d'hydratation à l'intérieur de l'intervalle désiré.

Dans le second cas, il suffit que la température de la charge soit fixée à une valeur suffisante, inférieure à 80 °C, pour solubiliser l'eau de réaction résultant de la transformation des mercaptans en disulfures. La température de la charge est ainsi choisie de manière à maintenir la teneur en eau du support entre 0,1 et 40 % en poids du support et, de préférence, entre 1 et 25 % en poids de celui-ci.

Cet intervalle de valeurs prédéterminées de teneurs en eau du support dépendra, bien entendu, de la nature même du support catalytique utilisé lors de la réaction d'adoucissement. En effet, le demandeur a constaté, conformément au brevet FR-2.651.791, que si de nombreux supports catalytiques sont susceptibles d'être utilisés sans soude (ou sans base) aqueuse, leur activité ne se manifestera que lorsque leur teneur en eau (également appelée taux d'hydratation du support) est maintenue dans un intervalle de valeurs relativement étroit, variable suivant les supports, mais apparemment lié à la teneur du support en silicate et à la structure de ses pores.

Il a été observé par ailleurs, au cours de divers essais que l'addition à la charge d'un surfactant cationique, tel qu'un hydroxyde de tétraalkyl-ammonium N(R)4OH, permet d'améliorer notablement les performances des catalyseurs de la présente invention. De tels surfactants sont ajoutés à la charge sous forme de solution aqueuse contenant par exemple entre 0,01 et 50% en poids et de préférence entre 0,1 et 10% en poids de surfactant. Dans ce cas, l'addition à la charge remplace de manière avantageuse l'adjonction d'eau décrite précédemment.

Une forme de mise en oeuvre de l'invention sera décrite ci-après en détail, à titre d'exemple non limitatif, en référence à la figure 1 annexée.

Cette figure représente un schéma de mise en oeuvre en continu du procédé conforme à l'invention.

Dans cette forme de mise en oeuvre, l'alimentation du réacteur 1 en coupe pétrolière à adoucir s'effectue par la ligne 2, dans laquelle l'agent oxydant, de l'air par exemple, est introduit directement par la ligne 3. La coupe pétrolière traitée est évacuée par la ligne 4, qui alimente un système de filtre 5, destiné à éliminer les traces d'eau et de soufre naissant souvent produit au cours de l'oxydation des mercaptans et non retenu par le support. La charge traitée est ensuite transférée par la ligne 6 à une enceinte de stockage 7.

Conformément à l'invention, des sondes de mesure 8 et 9, placées respectivement en amont et en aval du réacteur 1, permettent de déterminer en permanence les teneurs en eau et en mercaptans à l'entrée et à la sortie de celui-ci. Il est ainsi possible de vérifier en continu si la teneur en eau du support catalytique croît ou décroît. Une action corrective peut alors être réalisée par modification de la quantité de chaleur apportée à la charge par un échangeur thermique 10 placé sur la ligne 2 en amont du réacteur 1.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention sans en limiter la portée. Les exemples 3 et 4 décrivent la préparation des catalyseurs testés à titre de comparaison.

EXEMPLE 1

PREPARATION DU CATALYSEUR SX1 SELON L'INVENTION

A 272 g de kaolin sec commercialisé par les établissements FONJAC, dont le degré de pureté est 83 % environ (principales impuretés en % poids : $\text{TiO}_2 = 0,2$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,9$; $\text{CaO} = 0,15$; $\text{K}_2\text{O} = 1,5$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,1$; $\text{MgO} = 0,2$; quartz = 6,0 ; micas + feld spathoides = 8,0) on ajoute 200 cm³ d'une solution aqueuse contenant 130 g de KOH.

Le mélange est mélangé quelques minutes à la température ambiante puis est porté à 60 °C. La pâte liquide obtenue est alors malaxée pendant 30 minutes à cette température de 60 °C.

87 g de charbon actif de la Société NORIT d'une surface spécifique de 550 m²g⁻¹ environ sont humidifiés par 77 cm³ d'une solution aqueuse contenant 20 g de KOH.

Le charbon actif ainsi humidifié est ajouté à la pâte liquide de kaolin alcalinisé précédente et l'ensemble est malaxé pendant 30 minutes environ dans un malaxeur à pales puis est légèrement chauffé (vers 70 à 80 °C environ) pour l'amener à l'état de pâte plastique permettant une mise en forme par extrusion.

Les extrudés obtenus de 1,6 mm de diamètre et coupés à une longueur comprise entre 3 et 10 mm, sont séchés à 200 °C pendant 12 heures. Les extrudés séchés sont très durs et très résistants à l'écrasement. Une analyse structurale par diffraction X révèle que la structure de la kaolinite initiale est entièrement transformée à la température de 200 °C en kaliophilite de composition K_2O , Al_2O_3 , 2SiO_2 - (figure 2).

Le solide ainsi extrudé est lavé 3 fois successivement dans 2 litres d'eau permutée, à température ambiante, pendant 30 minutes. Il est plongé ensuite dans 2 litres d'une solution contenant 1,0 g par litre de phtalocyanine de cobalt sulfonée du type commercialisé par la Société Française PROCATALYSE sous l'appellation "LCPS". L'ensemble est agité à température ambiante pendant 30 heures ; puis le solide est
 5 filtré et lavé une fois dans 1 litre d'eau distillée, à température ambiante.

10

Ce catalyseur contient environ	20 % en poids de carbone, 18,5 % en poids de potassium, 32,5 % en poids de silice, et 4,9 g de LCPS par kg de support.
--------------------------------	---

Sa surface est de $125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et sa basicité supérieure à 80 meq. KOH par g.

Ce catalyseur est ensuite séché lentement à 50°C dans une étuve jusqu'à atteindre une teneur
 15 résiduelle en eau de 6 % en poids. Ce catalyseur est appelé SX 1.

EXEMPLE 2

PREPARATION DU CATALYSEUR SX2 SELON L'INVENTION

20

On prépare tout d'abord une pâte liquide, comme décrit dans l'exemple 1, constituée de 187 g de kaolin sec et 135 cm^3 d'une solution contenant 90 g de potasse KOH. Cette pâte est malaxée à 60°C pendant 15 minutes.

A 87 g de charbon actif, on ajoute 60 cm^3 d'une solution contenant 33 g de silice sous forme d'orthosilicate de potassium commercial. On ajoute ensuite 40 cm^3 d'une solution contenant 28 g d'alumine sous forme de nitrate d'aluminium. Ce mélange est malaxé à 50°C pendant 30 minutes. Puis on ajoute 40 cm^3 d'une solution contenant 30 g de KOH. On malaxe encore l'ensemble pendant 30 minutes environ.

La pâte de kaolin alcalinisée est ensuite mélangée à la combinaison de charbon actif et de silicoaluminate amorphe de potassium. L'ensemble est malaxé pendant 15 minutes, puis est légèrement chauffé pour
 30 l'amener à l'état de pâte plastique permettant une extrusion aisée.

Le support sous forme d'extrudés ainsi obtenu est soumis ensuite aux mêmes traitements que ceux de l'exemple 1.

Le catalyseur résultant de ces traitements contient environ :

20 % en poids de carbone,
 35 14,5 % en poids de potassium,
 et 4,8 g de LPCS par kg de support,

Sa surface est de $131 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et sa basicité supérieur à 60 meq. KOH par g.

L'analyse structurale par diffraction X du catalyseur obtenu révèle que ici encore la partie minérale est essentiellement constituée de kaliophilite.

Ce catalyseur est ensuite séché lentement à 50°C dans une étuve jusqu'à atteindre une teneur
 40 résiduelle en eau de 8 % en poids.

Ce catalyseur est appelé SX2.

EXEMPLE 3

45

PREPARATION DU CATALYSEUR SX3 SELON L'INVENTION

A 272 g de kaolin sec commercialisé par les établissements FONJAC, dont le degré de pureté est 83 % environ (principales impuretés en % poids : $\text{TiO}_2 = 0,2$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,9$; $\text{CaO} = 0,15$; $\text{K}_2\text{O} = 1,5$;
 50 $\text{Na}_2\text{O} = 0,1$; $\text{MgO} = 0,2$; quartz = 6,0 ; micas + feld pathoïdes = 8,0) on ajoute 200 cm^3 d'une solution aqueuse contenant 102 g de NaOH.

Le mélange est mélangé quelques minutes à la température ambiante puis est porté à 60°C . La pâte liquide obtenue est alors malaxée pendant 30 minutes à cette température de 60°C .

87 g de charbon actif de la Société NORIT d'une surface spécifique de $550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ environ sont
 55 humidifiés par 77 cm^3 d'une solution aqueuse contenant 17 g de

Le charbon actif ainsi humidifié est ajouté à la pâte liquide de kaolin alcalinisé précédente et l'ensemble est malaxé pendant 30 minutes environ dans un malaxeur à pales puis est légèrement chauffé (vers 70°C à 80°C environ) pour l'amener à l'état de pâte plastique permettant une mise en forme par extrusion.

Les extrudés obtenus de 1,6 mm de diamètre et coupés à une longueur comprise entre 3 et 10 mm, sont séchés à 200 °C pendant 12 heures. Les extrudés séchés sont très durs et très résistants à l'écrasement. Une analyse structurale par diffraction X révèle que la structure de la kaolinite initiale est entièrement transformée à la température de 200 °C en un composé de type sodalite de composition

5 Na_2O , Al_2O_3 , 2SiO_2 (figure 3).

Le solide ainsi extrudé est lavé 3 fois successivement dans 2 litres d'eau permutée, à température ambiante, pendant 30 minutes. Il est plongé ensuite dans 2 litres d'une solution contenant 1,0 g par litre de phtalocyanine de cobalt sulfonée du type commercialisé par la Société Française PROCATALYSE sous l'appellation "LCPS". L'ensemble est agité à température ambiante pendant 30 heures : puis le solide est
10 filtré et lavé une fois dans 1 litre d'eau distillée, à température ambiante.

15	Ce catalyseur contient environ	20 % en poids de canne, 9% en poids de sodium 32,5% en poids de silice., et 4,9 g de LCPS par kg de support
----	--------------------------------	--

Sa surface est de 125 m² g⁻¹ et sa basicité supérieure à 100 meq. KOH par g.

Ce catalyseur est ensuite séché lentement à 50 °C dans une étuve jusqu'à atteindre une teneur
20 résiduelle en eau inférieure à 7% en poids. Ce catalyseur est appelé SX3.

EXEMPLE 4

PREPARATION DU CATALYSEUR SX4 NON CONFORME A L'INVENTION

25

100 g de charbon actif sont mouillés par 88 cm³ d'une solution aqueuse.

400 g d'alumine Al_2O_3 sous forme de pseudoboehmite en poudre, commercialisée sous l'appellation "gel Condéa SB3" par la société CONDEA, sont acidifiés par 580 cm³ d'une solution contenant 28 g d'acide nitrique pur.

30 Le charbon actif humidifié est ajouté à l'alumine acidifiée et est malaxé pendant 30 minutes jusqu'à obtention d'une pâte homogène. On sèche ensuite le produit vers 70-80 °C pendant quelques minutes tout en malaxant jusqu'à obtention d'une pâte épaisse extrudable. Après extrusion, le produit est séché à 200 °C sous air pendant 12 heures puis calciné à 500 °C sous azote pendant 2 heures.

Le support sous forme d'extrudés ainsi obtenu est soumis ensuite aux mêmes traitements que ceux
35 des exemples 1 et 2.

Le catalyseur résultant de ces traitements contient environ :

20 % en poids de carbone,
et 3,8 g de LCPS par kg de support.

Sa surface est de 282 m² g⁻¹ et sa basicité de 10 meq. KOH par g.

40 Il est séché lentement à 50 °C dans une étuve jusqu'à atteindre une teneur résiduelle en eau de 6 % en poids. Il est appelé dans la suite SX 4 4.

EXEMPLE 5

45 PREPARATION DU CATALYSEUR SX5 NON CONFORME A L'INVENTION

100 g de charbon actif sont mouillés par 88 cm³ d'une solution aqueuse contenant 10 g de KOH.

400 g d'alumine Al_2O_3 sous forme de pseudoboehmite en poudre, commercialisée sous l'appellation "gel Condéa SB3" par la société CONDEA, sont acidifiés par 540 cm³ d'une solution contenant 28 g
50 d'acide nitrique pur.

Le charbon actif humidifié et alcalinisé est ajouté à l'alumine acidifiée et le mélange est malaxé pendant 30 minutes pour obtenir une pâte homogène. On ajoute ensuite lentement, tout en malaxant, 40 cm³ d'une solution contenant 10 g de KOH. On malaxe encore pendant 30 minutes puis on sèche à 70-80 °C jusqu'à obtention d'une pâte épaisse extrudable. Après extrusion, le solide est séché à 200 °C sous azote pendant
55 2 heures.

Le support sous forme d'extrudés ainsi obtenu est soumis ensuite aux mêmes traitements que ceux des exemples 1, 2 et 3.

Le catalyseur résultant de ces traitements contient environ :

20 % en poids de carbone

2,6 % en poids de potassium

et 5,1 g de LCPS par kg de support.

- 5 Sa surface est de $244 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et sa basicité de 16 meq. KOH par g.

Ce catalyseur est ensuite séché lentement à 50°C dans une étuve jusqu'à atteindre une teneur résiduelle en eau de 6 % en poids. Il est appelé dans la suite SX5.

EXEMPLE 6

10

EVALUATION ET COMPARAISON DES PROPRIETES DES CATALYSEURS SX1, SX2, SX3, SX4 et SX5 DANS UN TEST D'ADOUCCISSEMENT DE COUPES PETROLIERES

La charge utilisée pour le test d'adoucissement est un kérosène obtenu à partir d'un brut Iranian light.

- 15 Les caractéristiques de ce kérosène sont donnés dans le Tableau 1 suivant :

TABLEAU 1

20

25

30

35

CARACTERISTIQUES DU KEROSENE A ADOUCIR	
R-SH (ppm)	167
TAN (mgKOH/g)	0,050
COULEUR SAYBOLT	25
SOUFRE TOTAL % pds	0,285
POINT INITIAL $^\circ \text{C}$ 151	151
POINT FINAL $^\circ \text{C}$	243
MASSE VOLUMIQUE g/l	0,8
TENEUR EN EAU (ppm)	150
PHENOLS (ppm)	610
THIOPHENOLS (ppm)	<10

Les 4 catalyseurs ont été évalués et comparés sur cette charge dans les conditions opératoires suivantes :

- Température = 40°C
- Pression = 0,7 MPa (7 bars) relatif
- WH = variable de 1 à 7 (heure) $^{-1}$
- débit d'air = variable de 1 à 1,2 fois la stoechiométrie de la réaction.
- addition d'eau à la charge à raison de 1 cm^3 par kg de charge

Les résultats obtenus dans ces conditions sur plusieurs dizaines ou centaines d'heures de test selon le cas, avec les catalyseurs SX1, SX2, SX3 SX4 et SX5 sont présentés respectivement dans les tableaux 2, 3, 4 et 5.

Le tableau 6 présente les performances du catalyseur SX3 lorsque, toutes autres conditions restant identiques, on remplace après 2000 h.de test l'addition d'eau par l'addition d'une solution aqueuse contenant 2% en poids d'h'droxyde de tétrabutyle ammonium $\text{N}(\text{Bu})_4 \text{OH}$.

50

55

TABLEAU 2

RESULTATS OBTENUS AVEC LE CATALYSEUR SX1						
TEMPS (heure)	TEMPER (°C)	PRESSION(Bars rel)	STOECHIO.	VVH (heure-1)	R-SH (ppm)	DOCTOR Test
0	40	7	1,2	1		
13	40	7	1,2	1	5,5	négatif
37	40	7	1,2	1	0,5	négatif
45		Passage à VVH = 1,7				négatif
61	40	7	1,2	1,7	0,5	négatif
85	40	7	1,2	1,7	0,9	négatif
109	40	7	1,2	1,7	0,9	négatif
133	40	7	1,2	1,7	0,6	négatif
135		Passage à WH = 1,7 et stoechiométrie = 1,1				négatif
159	40	7	1,1	1,7	1,6	négatif
183	40	7	1,1	1,7	1,7	négatif
184		Passage à stoechiométrie = 1				négatif
207	40	7	1,0	1,7	0,8	négatif
231	40	7	1,0	1,7	1	négatif
251	40	7	1,0	1,7	1,4	négatif
275	40	7	1,0	1,7	1,8	négatif
299	40	7	1,0	1,7	0,4	négatif
323	40	7	1,0	1,7	1,5	négatif
347	40	7	1,0	1,7	1,2	négatif
371	40	7	1,0	1,7	1,1	négatif

TABLEAU 4

RESULTATS OBTENUS AVEC LE CATALYSEUR SX3						
TEMPS heure	TEMPER (°C)	PRESSION(Bars rel)	STOECHIO.	VVH (heure-1	R-SH (ppm)	DOCTOR Test
0	40	7	1,0	1,7		
15	40	7	1,0	1,7	1,1	négatif
35	40	7	1,0	1,7	2,2	négatif
45	40	7	1,0	1,7	0,7	négatif
108	40	7	1,0	1,7	1,0	négatif
152	40	7	1,0	1,7	1,0	négatif
210	40	7	1,0	1,7	1,2	négatif
258	40	7	1,0	1,7	1,1	négatif
315	40	7	1,0	1,7	1,0	négatif
410	40	7	1,0	1,7	1,5	négatif
492	40	7	1,0	1,7	1,8	négatif
507	40	7	1,0	1,7	1,7	négatif
600	40	7	1,0	1,7	1,8	négatif
705	40	7	1,0	1,7	2,1	négatif
812	40	7	1,0	1,7	2,4	négatif
904	40	7	1,0	1,7	2,8	négatif
1020	40	7	1,0	1,7	3,9	négatif
1950	40	7	1,0	1,7	7,3	positif

TABLEAU 5

RESULTATS OBTENUS AVEC LE CATALYSEUR SX3 AVEC ADDITION D'UN AGENT TENSIO-ACTIF CATIONIQUE, L'HYDROXYDE DE TETRABUTYLE AMMONIUM (N(Bu) ₄ OH).						
Temps (heure)	Température(° C)	Pression Bars rel.	Stoechio	WH (heure 1)	R-SH ppm	Doctor test
1020	40	7	1,0	1,7	3,9	négatif
1950	40	7	1,0	1,7	7,3	positif
2000	40	7	1,0	1,7	7,5	positif
2001	Ajout de N(Bu) ₄ OH					
2050	40	7	1,0	1,7	3,1	négatif
2106	40	7	1,0	1,7	2,4	négatif
2203	40	7	1,0	1,7	2,5	négatif
2298	40	7	1,0	1,7	2,7	négatif
2415	40	7	1,0	1,7	3,2	négatif
2620	40	7	1,0	1,7	3,3	négatif
2625	Arrêt de l'ajout de N(Bu) ₄ OH					
2702	40	7	1,0	1,7	3,4	négatif
2807	40	7	1,0	1,7	3,4	négatif
2918	40	7	1,0	1,7	3,7	négatif
3005	40	7	1,0	1,7	4,0	négatif

TABLEAU 6

RESULTATS OBTENUS AVEC LE CATALYSEUR SX4						
TEMPS(heure)	TEMPER. (°C)	PRESSIION(Bars rel)	STOECHIO.	VVH (heure-1)	R-SH (ppm)	DOCTOR Test
0	40	7	1,0	1,7	-	-
10	40	7	1,1	1,7	6,5	positif
20	40	7	1,2	1,0	10,0	positif
40	40	7	1,2	1,0	18,1	positif
55	40	7	1,2	1,0	30,5	positif
80	40	7	1,2	1,0	45,5	positif
95	40	7	1,2	1,0	62,0	positif

TABLEAU 7

RESULTATS OBTENUS AVEC LE CATALYSEUR SX5						
TEMPS (heure)	TEMPER (°C)	PRESSIION(Bars rel)	STOECHIO.	VVH (heure-1)	R-SH (ppm)	DOCTOR Test
0	40	7	1,0	1,7		
13	40	7	1,0	1,7	2,2	négatif
25	40	7	1,0	1,7	4,1	négatif
42	40	7	1,1	1,0	5,5	positif
50	40	7	1,2	1,0	9,5	positif
82	40	7	1,2	1,0	14,1	positif
105	40	7	1,2	1,0	20,8	positif

Il est clair, au vu de ces résultats, que les catalyseurs SX1, SX2 et SX3 conformes à la présente invention possèdent des propriétés d'adoucissement de la charge kérosène utilisée ici nettement supérieures à celles des catalyseurs SX4 et SX5. Notamment leur activité en conversion des mercaptans en disulfures et la stabilité de leurs performances au cours du temps sont nettement améliorées.

Il est également clair que l'addition continue ou discontinue d'un surfactant cationique permet d'améliorer, sensiblement les performances du catalyseur SX3 conforme à la présente invention.

Revendications

- Procédé d'adoucissement d'une coupe pétrolière contenant des mercaptans dans lequel on soumet ladite coupe pétrolière à des conditions d'oxydation par passage de celle-ci en présence d'air au contact d'un catalyseur poreux, ledit procédé étant caractérisé en ce que ledit catalyseur comprend de 10 à 98 % en poids d'au moins une phase solide minérale constituée d'un aluminosilicate alcalin ayant un rapport atomique Si/Al inférieur ou égal à 5, de 1 à 60 % en poids de charbon actif, de 0,02 à 2 % en poids d'au moins un chélate métallique et de 0 à 20 % en poids d'au moins un liant minéral ou organique, présente une basicité déterminée selon la norme ASTM 2896 supérieure à 20 milli-équivalents de potasse par gramme et une surface totale BET supérieure à 10 m²g⁻¹, et contient à l'intérieur de sa porosité une phase aqueuse permanente représentant de 0,1 à 40 % en poids du catalyseur sec.
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport Si/Al de l'aluminosilicate alcalin est inférieur ou égal à 3.
- Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'aluminosilicate alcalin est un aluminosilicate de sodium ou de potassium.
- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'aluminosilicate de potassium est la kaliophilite de formule approchée K₂O, Al₂O₃, a SiO₂, a ayant une valeur de 1,8 à 2,4.
- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'aluminosilicate de potassium est la leucite de formule approchée K₂O, Al₂O₃, a SiO₂, a ayant une valeur de 3,5 à 4,5.
- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'aluminosilicate de sodium est un composé de type sodalite de formule approchée Na₂O, Al₂O₃, a SiO₂, a ayant une valeur de 1,8 à 2,4.
- Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que l'aluminosilicate de sodium et/ou de potassium est obtenu par réaction en milieu aqueux d'au moins un argile avec de l'hydroxyde de sodium et/ou de l'hydroxyde de potassium suivie d'un traitement thermique à une température comprise entre 90 et 600 °C.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'argile est au préalable activé thermiquement puis broyé, avant sa mise en contact avec l'hydroxyde de sodium et/ou l'hydroxyde de potassium en milieux aqueux.
- 5 9. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'aluminosilicate alcalin est constitué au moins en partie d'une zéolithe contenant au moins majoritairement du sodium.
- 10 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'aluminosilicate alcalin représente 50 à 95 % en poids du catalyseur d'adoucissement, calculé par rapport au poids de catalyseur sec.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le chélate métallique que contient le catalyseur est une phthalocyanine de cobalt.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la quantité de phase aqueuse permanente est comprise entre 1 et 25 % en poids par rapport au catalyseur sec.
- 15 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la température est de 20 à 100 °C, la pression de 10^5 à 30.10^5 Pa, la proportion d'air de 1 à 3 kg/kg de mercaptans et la vitesse spatiale horaire de 1 à 10.
- 20 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que un agent tensio-actif amionique ou cationique est ajouté sous forme de solution aqueuse, de façon continue ou discontinue à la charge à adoucir.
- 25 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'agent tensio-actif est du type cationique et, de manière préférée, un sel ou hydroxyde d'ammonium quaternaire.
- 30 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que la température est choisie de manière à maintenir la teneur en eau du support dans l'intervalle désiré.
- 35 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la coupe pétrolière traitée est choisie parmi les essences et les kérosènes.
- 40
- 45
- 50
- 55

FIG.1

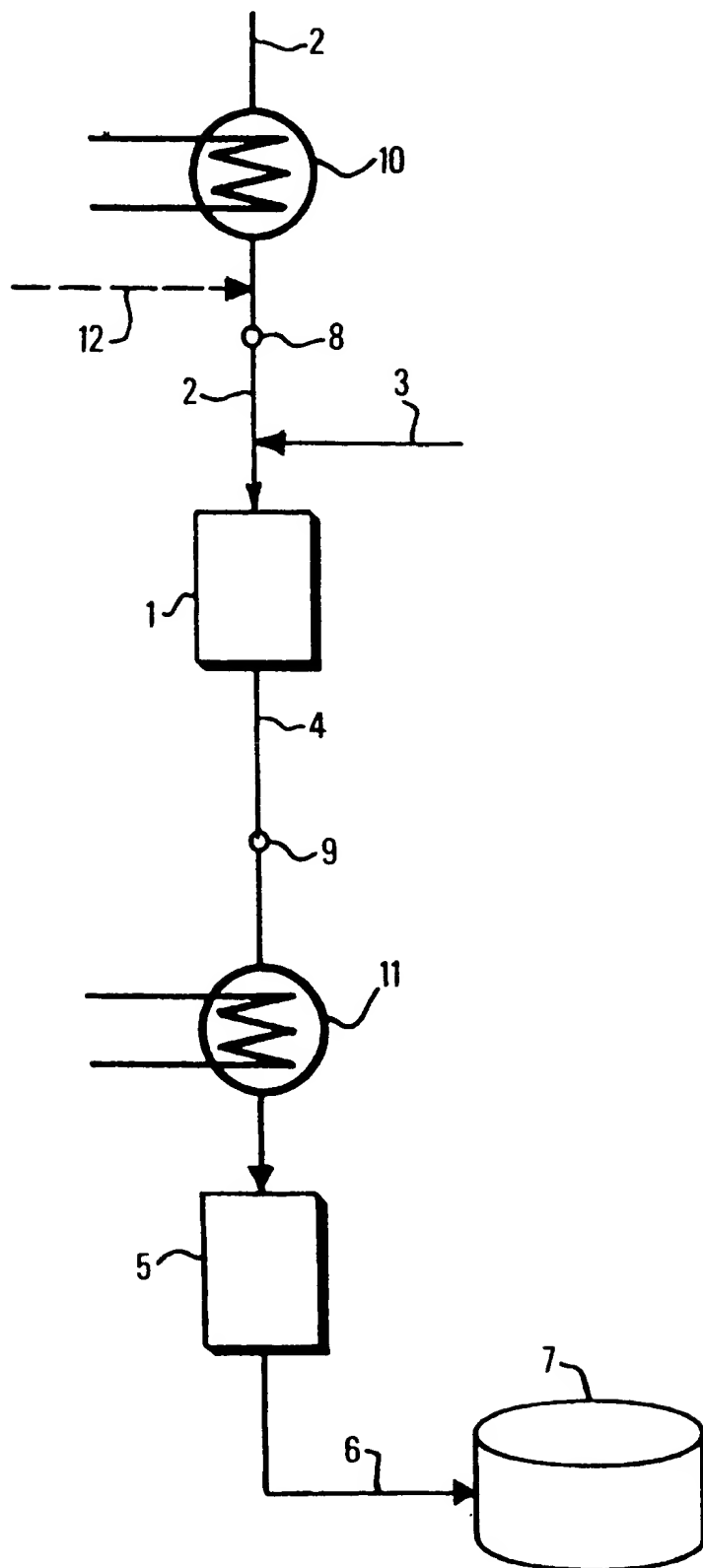


FIG. 2

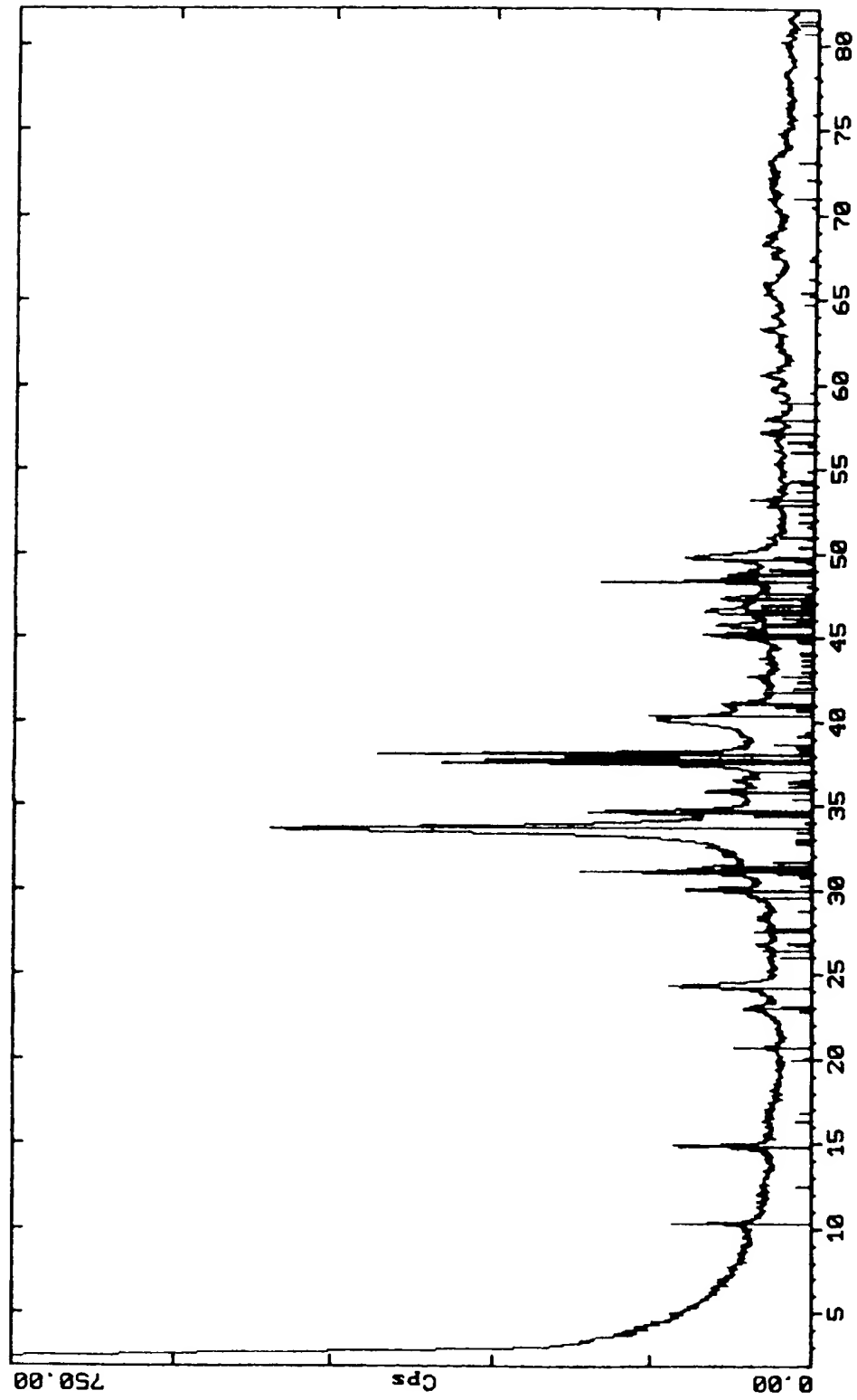
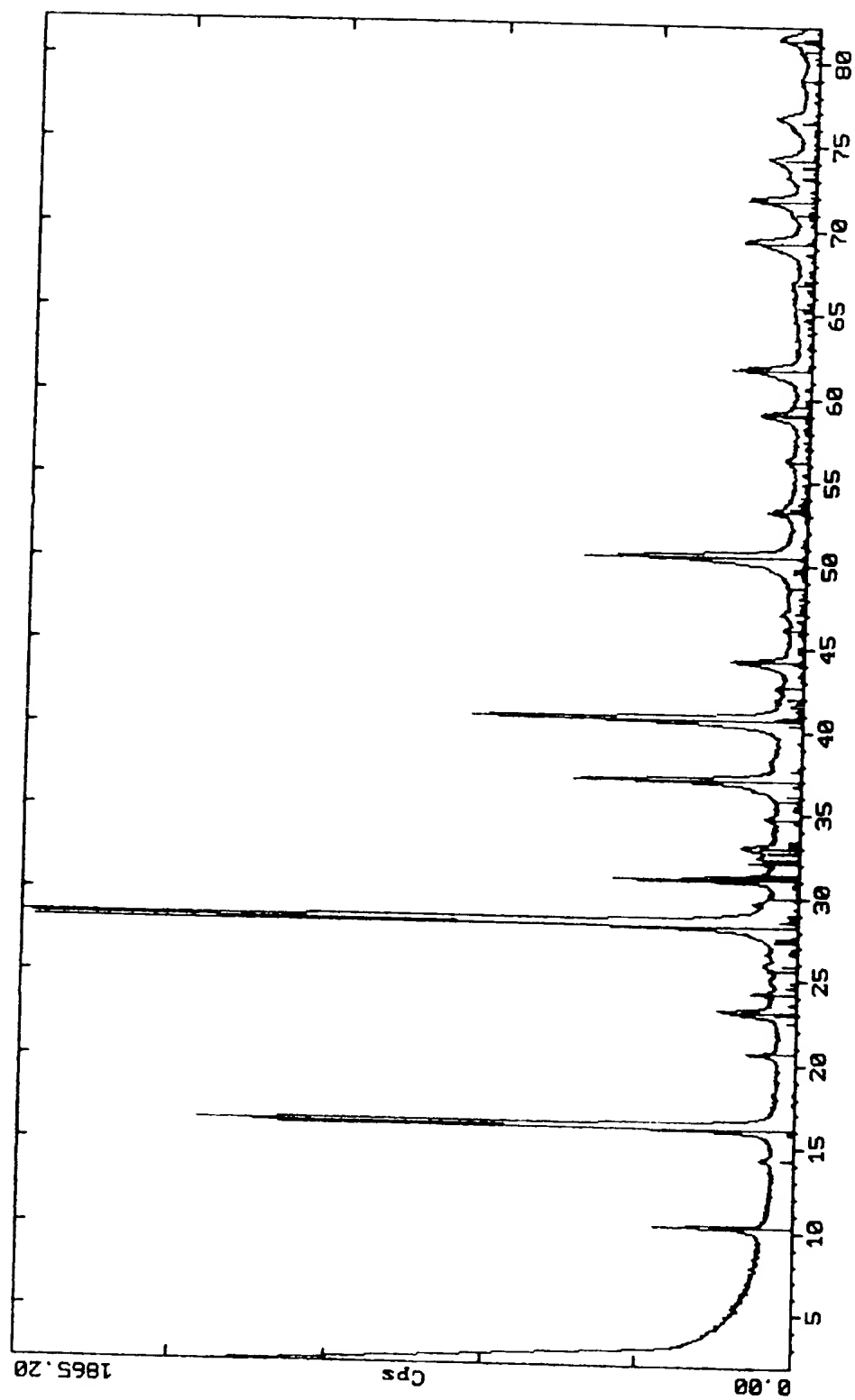


FIG.3





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 93 40 2014

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CL6)
E	FR-A-2 688 223 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 10 Septembre 1993 * revendications 1-15 * ---	1-13, 16, 17	C10G27/10
D,A	FR-A-2 651 791 (TOTAL) * revendications 1,4-6,9,12,13 * * page 5, ligne 35 - ligne 38 * * page 10, ligne 3 - ligne 8 * ---	1, 11-13, 16, 17	
D,A	EP-A-0 252 853 (TOTAL) * revendications 1,2,9,10,15 * ---	1, 2, 11, 13, 17	
D,A	US-A-4 498 978 (UOP) -----		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 7 Décembre 1993	Examinateur De Herdt, O
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 150 (04.82) (P04/C02)